

ТРЕТЬЯ ПРЕМИЯ

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОПОРОШКОВ $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ag}$

Киселева М. А., Соковнин С. Ю.

Уральский Федеральный университет имени Первого президента России Б. Н.
Ельцина, Екатеринбург, Россия
vereshhagina1997@mail.ru

Аннотация. В работе исследовался нанопорошок оксида алюминия, покрытый серебром, полученный радиационно-химическим методом. Результаты показали необходимость подбора стабилизатора для увеличения степени покрытия основы серебром. Исследуемые наночастицы показали высокую антибактериальную способность и большие перспективы его применения в медико-фармацевтической сфере.

Ключевые слова: нанопорошок, оксид алюминия, покрытый серебром, антибактериальный эффект, суспензия, наносекундный электронный пучок.

PRODUCTION AND CHARACTERISATION OF $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ag}$ COMPOSITE NANOPOWDERS

Kiseleva M., Sokovnin S.

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
vereshhagina1997@mail.ru

Abstract. In this work was studied the nanopowder of aluminum oxide covered with silver, received by radiation-chemical method was investigated. The results showed the need of selection a stabilizer to increase the degree of coverage of the base with silver. The studied nanoparticles showed high antibacterial ability and great prospects of its application in the medical and pharmaceutical sphere.

Key words nanopowder, aluminum oxide coated with silver, antibacterial effect, suspension, nanosecond electron beam.

ВВЕДЕНИЕ

Последние годы активно изучают наночастицы (НЧ) серебра, благодаря широкому спектру свойств: антимикробные [1], противоопухолевые [2], противогрибковые [3], а также фотокаталитические [4] и другие.

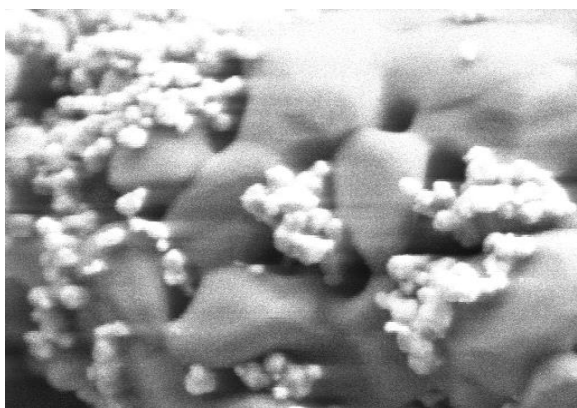
Одним из применений НЧ серебра в медицине является их комбинация с различными веществами, позволяющими получить комплексное действие композита и экономию серебра. Известно, что сочетание наносеребра с противоопухолевыми лекарственными препаратами позволило увеличить уровень апоптоза раковых клеток, что может быть использовано для лечения рака [2]. Установлено, что при взаимодействии наносеребра с другими частицами (Fe_3O_4 , CaP) результатом стало увеличение антимикробной активности композита, позволяющее избежать адгезии к импланту, кроме того, при данном сочетании достигается высокая биосовместимость, повышаются минерализационные способности, что применяется для создания зубных имплантов и направленной регенерации костей [5, 6].

ОПИСАНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

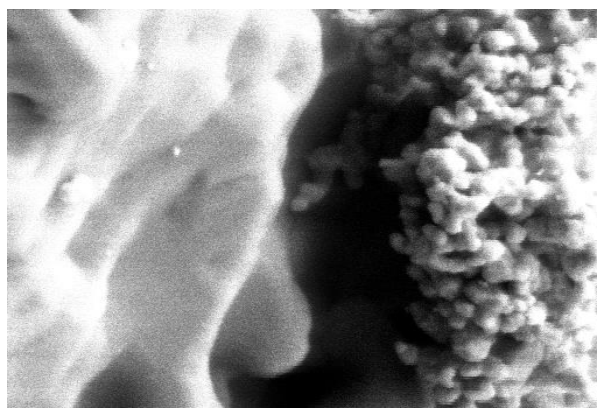
Для первых экспериментов по покрытию серебром был выбран НП оксида алюминия, полученный на основе радиационно-химической технологии [7], суть которой состоит в использовании растворов на основе многоатомных спиртов для получения более мелких частицы серебра. Суспензия была приготовлена на основе сорбита (шестиатомный спирт): 69 г сорбита растворили в 100 мл дистиллированной воды, далее в полученный раствор добавили 0,6 г $AgNO_3$ и 0,7 г Al_2O_3 . Полученная суспензия облучалась в чашках Петри по 25 мл на наносекундном ускорителе электронов УРТ-0,5 (500 кВ, 200 А, 60 нс), поглощенная доза составила 37,4 кГр .

После облучения суспензия была разделена на 2 части при этом время осаждения НЧ серебра на основу занимало 15 часов ($Ag50c+Al_2O_3$), в другой 4 суток ($Ag+Al_2O_3$). После выдержки раствор сливали, а полученные порошки промывали дистиллированной водой (три раза) и сушили [7].

Структурные свойства и состав порошков аттестовывались на электронном микроскопе LEO 982 с приставкой Oxfordinstruments X-Max. Результаты микроскопическо представлены на рисунке 1.



а



б

Рисунок 1- и РЭМ фото нанопорошков: а – $\text{Ag}+\text{Al}_2\text{O}_3$, б – $\text{Ag50с}+\text{Al}_2\text{O}_3$

Из рис. 1 видно, что средний размер частиц для порошка $\text{Ag}+\text{Al}_2\text{O}_3$ составил 80 нм, для $\text{Ag50с}+\text{Al}_2\text{O}_3$ – 50 нм. Также видно, что на некоторых участках серебро покрывает почти всю поверхность НЧ оксида алюминия, на других участках покрытие произошло частично. Из результатов микроскопического и EDX анализов была рассчитана степень покрытия оксида алюминия серебром: доля серебряного покрытия для порошка $\text{Ag}+\text{Al}_2\text{O}_3$ составила от 16 до 40 %, для $\text{Ag50с}+\text{Al}_2\text{O}_3$ – 2–3 % [8].

Стабильность суспензии характеризуется седиментационной устойчивостью, которая прямо пропорционально связана с оптической плотностью. Измерение оптической плотности проводилась на спектрофотометре Экрос ПЭ-5400УФ. В качестве стабилизаторов были использованы полиэтиленгликоль (ПЭГ) и цитрата натрия в соотношении 1:1 с серебром, содержащимся в нитрате серебра. Предварительно каждая суспензия была подвержена ультразвуку (УЗ) в течение 40 минут, а оценка седиментационной устойчивости проводилась сразу после воздействия УЗ, через 60 минут и через 24 часа.

Анализ зависимости относительной оптической плотности от времени (рисунок 2) показал, что за сутки оседание порошка составило 76%, 86% и почти 100% для контрольной пробы, суспензии с ПЭГ и с цитратом натрия соответственно.

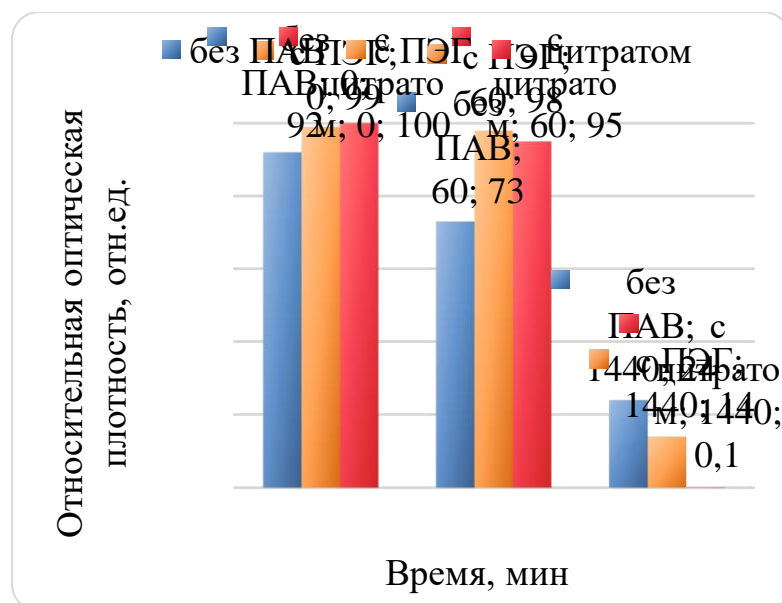


Рисунок 2 – Седиментационная устойчивость суспензий

Таким образом, данная суспензия обладает низкой седиментационной устойчивостью как в контрольном образце, так и со стабилизаторами.

Следовательно, необходимо продолжить поиск стабилизатора для данной суспензии, чтобы получить возможность более равномерного покрытия.

При обработке УЗ каждая суспензия изменила цвет: контрольная проба и суспензия с добавлением ПЭГ стали серо-коричневыми, а суспензия с цитратом натрия – горчичного цвета. Для определения ионов серебра Ag^+ был использован метод роданометрии [9], в котором использовали следующую аналитическую реакцию: $\text{KSCN} + \text{AgNO}_3 = \downarrow \text{AgSCN} + \text{KNO}_3$.

Анализируя полученные данные, установили, что при добавлении поверхностно активного вещества (ПАВ), такого как цитрат натрия, больше половины ионов серебра при озвучивании выпало в осадок в виде металлического серебра. Однако в контрольной суспензии и суспензии с добавлением ПЭГ после воздействия УЗ образовалось менее 6 % и 10 % металлизированного серебра соответственно. Таким образом, из-за воздействия УЗ суспензии меняют окраску, а приобретение разного цвета объясняется разным размером металлических частиц, образовавшихся в процессе реакции.

Для исследования антибактериальных свойств композитного НП в качестве клеточных культур были использованы винные дрожжи. Суспензию клеток распределяли в 5 чашек, одна из которых была контрольной группой, в каждую из оставшихся добавляли по 1 мг и 2 мг НП Al_2O_3 , Ag50с, Ag+ Al_2O_3 и Ag50с+ Al_2O_3 . Таким образом, количество НЧ на дне каждой чашки составляло 100 мкг/см² для первой серии экспериментов и 200 мкг/см² для второй серии. Оценка антибактериальной способности проводилась через 24, 48 и 72 часа после добавления НП.

Оценка биологической активности полученных композитов при концентрации 100 мкг/см² показала высокую антибактериальную способность, которая превышает свойства оксида алюминия и серебра при отдельном воздействии на дрожжи, причем крупный композит (Ag+ Al_2O_3) обладает большей биологической активностью в сравнении с мелким (Ag50с+ Al_2O_3). Установлено различное влияние на дрожжи крупного и мелкого композитов: крупный НП в течение всего времени поддерживает одинаковый антибактериальный эффект (рисунок 3), а эффективность мелкого композита уменьшается с течением времени (рисунок 4), что можно объяснить большим содержанием серебра в крупном композите, в отличие от мелкого.

Сравнивая биологическую эффективность НП при разных концентрациях (рисунок 5) установили, что антибактериальный эффект при концентрациях 100 мкг/см² и 200 мкг/см² сложным образом зависит от концентрации используемого композита: при концентрации 100 мкг/см² биологическая эффективность снижалась с увеличением времени воздействия, а при концентрации 200 мкг/см²

наоборот – происходило увеличение антибактериального эффекта при увеличении длительности воздействия каждого НП. Погрешность использованного метода составляет 3%.

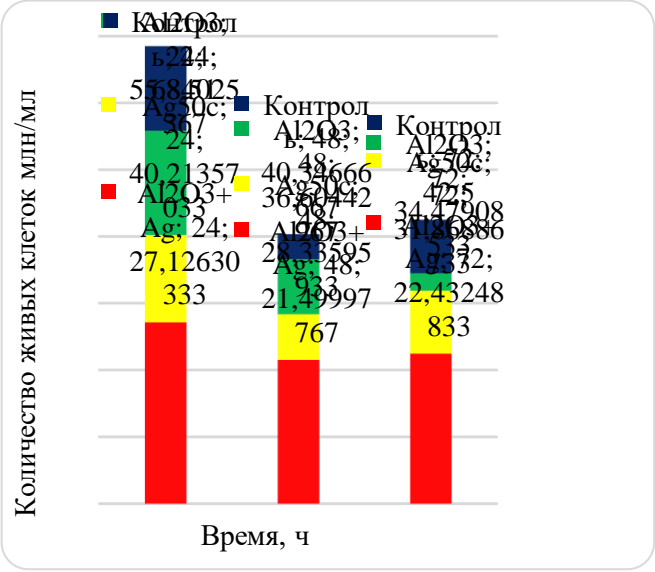


Рисунок 3 – Антибактериальные свойства НП Ag+Al₂O₃, Ag50c и Al₂O₃

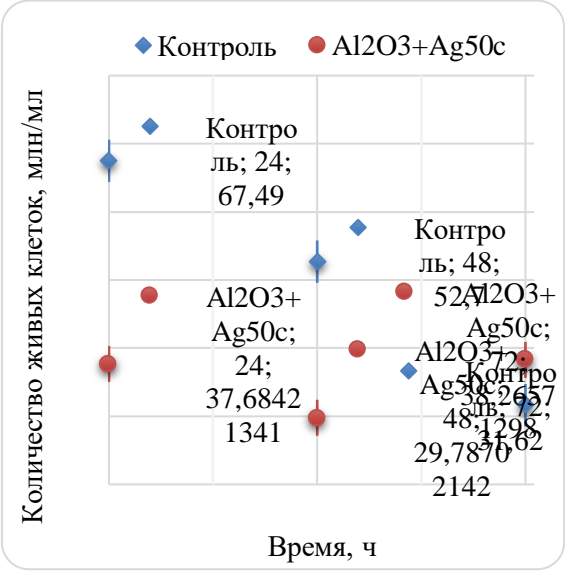


Рисунок 4 – Антибактериальные свойства композита Ag50c+Al₂O₃

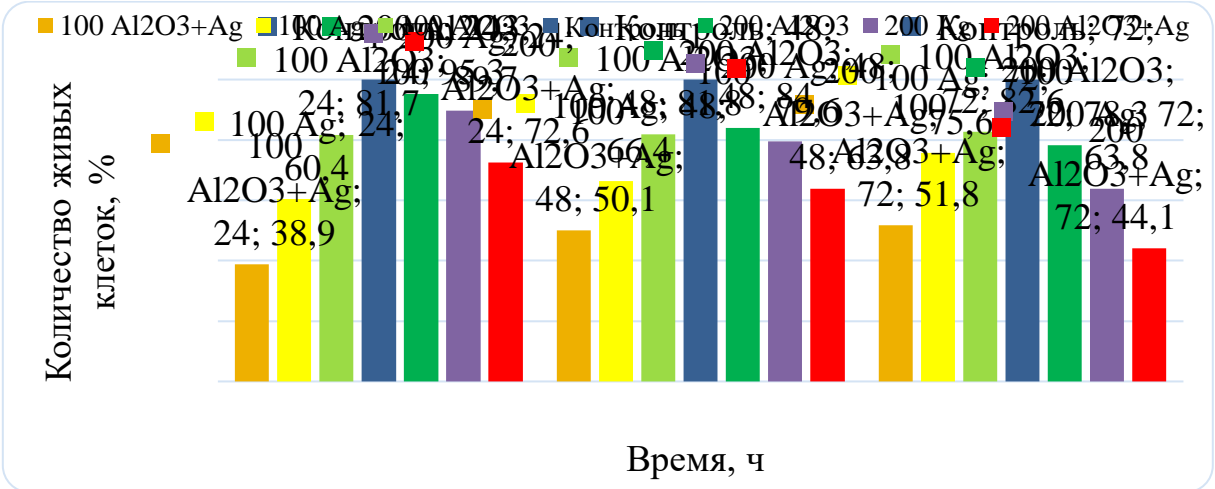


Рисунок 5 – Сравнение антибактериальной активности композиционных НП при разных концентрациях

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена достаточно высокая эффективность способа получения композиционных НП, а также возможность управления процессом осаждения и типом серебряного покрытия на НП оксида алюминия путем изменения времени осаждения. При исследовании стабилизационных свойств НП перед облучением установили неактуальность использования таких ПАВ как цитрат натрия и ПЭГ, что предполагает поиск подходящего стабилизирующего вещества. Также выявлена высокая антибактериальная способность НП, исследованная на

дрожжах. Дальнейшие исследования биологической активности и оценка цитотоксичности позволят определить область применения композитных НП.

В дальнейшем будет проведена оценка фотокаталитической способности НП для потенциального использования в качестве материала для обеззараживания воды. Также продолжение получения данным методом других композитов, позволит подобрать подходящие материалы для нескольких областей применения, таких как зубная трансплантология, доставка лекарств и обеззараживание воды.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Antibacterial effect of silver nanoparticles in *Pseudomonas aeruginosa* / R. Salomoni, P. Léo, A. Montemor, BG. Rinaldi, MFA. Rodrigues // *Nanotechnology, Science and Applications*. 2017. – № 10. – P. 115–121.
2. Yuan Y., Peng Y., Gurunathan S. Silver nanoparticles enhance the apoptotic potential of gemcitabine in human ovarian cancer cells: combination therapy for effective cancer treatment // *International Journal of Nanomedicine*. 2017. – № 12. – P. 6487–6502.
3. Rónavari A., Igaz N., Gopisetty M., Szerences B., Kovacs D., Papp C., Vagvolgyi C., Boros IM., Konya Z., Kiricsi V., Pfeiffer I. Biosynthesized silver and gold nanoparticles are potent antimycotics against opportunistic pathogenic yeasts and dermatophytes // *International Journal of Nanomedicine*. 2018. – № 13. – P. 695–703.
4. Золотухина Е.В., Спиридонов Б.А., Федянин В.И., Гриднева Е.В. Обеззараживание воды нанокompозитами на основе пористого оксида алюминия и соединений серебра // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. – № 10. – С. 78–85.
5. Safety and efficacy of PLGA(Ag-Fe₃O₄)-coated dental implants in inhibiting bacteria adherence and osteogenic inducement under a magnetic field / Y. Yang, S. Ren, X. Zhang, Y. Yu, Ch. Liu, J. Yang, L. Miao // *International Journal of Nanomedicine*. 2018. – № 13. – P. 3751–3762.
6. Electrospun silver ion-loaded calcium phosphate/chitosan antibacterial composite fibrous membranes for guided bone regeneration / S. Jin, J. Li, J. Wang, J. Jiang, Y. Zuo, Y. Li, F. Yang // *International Journal of Nanomedicine*. 2018. – № 13. – P. 4591–4605.
7. Kotov Yu.A., Sokovnin S.Yu., Balezin M.E. YPT-0.5 repetitive-pulse nanosecond electron accelerator // *Instruments and Experimental Techniques*. 2000. – № 43. – P. 102–105.
8. Киселева М.А., Соковнин С.Ю., Балезин М.Е. Получение наноразмерного серебряного покрытия на нанопорошке оксида алюминия // *Физико-химические*

аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2018. — № 10. — С. 345–35.

9. Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. – М. : Металлургия, 1977. – 400с.